

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-194071

(43)Date of publication of application : 31.07.1990

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

H01B 1/20

(21)Application number : 01-014688

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.1989

(72)Inventor : NEZU TSUGUO

IWASE OSAMU

ISHIGURO MASA HARU

(54) CONDUCTIVE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a conductive coating compsn. which gives a coating film with an excellent conductivity and freely adjustable color tone and which is useful as a conductive primer for electrostatic coating by compounding a specific covered pigment, a conductive filler and a resin binder.

CONSTITUTION: A covered pigment obtd. by covering the surface of a nonconductive pigment (e.g. titanium white) with a conductive polymer (e.g. a charge-transfer type boron polymer), a conductive filler (e.g. titanium oxide pigment coated with tin oxide) and a resin binder (e.g. chlorinated polypropylene) are compounded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-194071

⑤Int.Cl.⁵C 09 D 5/24
H 01 B 1/20

識別記号

P Q W
A

庁内整理番号

7107-4 J
7364-5 G

⑬公開 平成2年(1990)7月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 導電性塗料組成物

⑮特 願 平1-14688

⑯出 願 平1(1989)1月24日

⑰発明者 根津 嗣男 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑱発明者 岩瀬 治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑲発明者 石黒 正春 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑳出願人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 非導電性顔料表面を導電性ポリマーによって被覆してなる被覆顔料、導電性フィラーおよび樹脂バインダーを含有する導電性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は導電性塗料組成物に関する。特にプラスチック等の絶縁物表面に塗布することによって上塗塗料を静電塗装可能にする導電性プライマーとして有用な塗料組成物に関するものである。

[従来の技術]

プラスチック等の絶縁物に静電塗装する場合、効果的かつ美観的に塗装するため、あらかじめ導電性プライマーを塗布することが多い。これは静電塗装によって被塗物に塗着した帯電粒子による被塗物表面の電荷を速やかに逃し、荷電飛行粒子に対し、被塗物電位を0に保つことを目的として

いる。かかる導電性プライマーの漏えい抵抗は静電塗着効率及び放電スパークに対する安全性等の点から $10^8 \Omega$ 以下、好ましくは $10^6 \Omega$ 以下が望ましい。

従来、かかる導電性プライマーとしては、被塗物に適應しうる樹脂バインダー、添加剤、溶剤及び導電性フィラーを所定の導電性になるよう適量配合してなる塗料組成物が適用されている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、これら従来の導電性塗料組成物から得られる塗膜においては使用する導電性フィラーの種類・着色力により塗膜の色が決まってしまうため希望の塗色、特に明度の高い塗色が得られ難いという問題があった。又、通常、塗色設計に利用されている着色顔料等を該導電性塗料組成物に添加して調色したり、体質顔料等を添加した場合、導電性フィラーの体積濃度が低下するため、塗膜の導電性を阻害するという問題があった。特にプラスチック等の非導電性被塗物のブ

ライマーとして使用した場合、該プライマー塗膜上に上塗塗料を静電塗装すると、上塗塗料中の溶剤がプライマーにしみ込み、プライマー塗膜の導電性が低下し、静電塗着効率を低下させるという問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

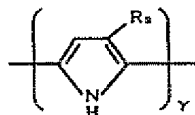
本発明者らは、このような問題点に着目し、非導電性顔料である着色顔料や体質顔料を導電性塗料組成物に添加する方法を鋭意検討した結果、非導電性顔料を導電性ポリマーで被覆して添加すれば塗膜の導電性を阻害しない事を見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は非導電性顔料表面を導電性ポリマーによって被覆してなる被覆顔料、導電性フィラーおよび樹脂バインダーを含有する導電性塗料組成物に関する。

以下本発明における導電性塗料組成物を具体的に説明する。

本発明における導電性ポリマーとしては、それ自身の体積固有抵抗値が $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ま

体：



(式中、 γ は50～500の整数を示し、 R_2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_x\text{H}$ などで表わされる基であって、 x は

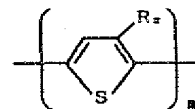
9～19の整数を示す。)等のポリピロール誘導体等が挙げられる。

かかる導電性ポリマーにより被覆される非導電性顔料としては通常、塗料に使用されるものであれば特に限定されないが、無機顔料と有機顔料に大別され下記のものが挙げられる。無機顔料としては、白系：酸化チタン、酸化亜鉛、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、リン酸亜鉛等のリン酸塩、モリブデン酸カルシウム等のモリブデン酸塩など；黒系：カーボンブラック、松煙、黒鉛、鉄黒など；黄系：黄鉛、合成酸化鉄黄、透明酸化鉄、チタンエロー、亜鉛黄、ストロンチウムクロメートなど；赤系：酸化鉄、透明酸化鉄、鉛丹、モリブ

しくは $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつそれ自身が液状もしくは溶剤に溶解して液状となり得るものであり、例えばポロンインタナショナル社製のハイボロンCTN-131(固形分60重量%の液体)、ハイボロンCTP-200(固形分60重量%の液体)等の電荷移動型結合体ポロンポリマー： $R_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-R_1$

(式中、 R_1 は $\{\text{CH}_2\}_k\text{OCNHCH}_2\text{C}(=\text{O})\{\text{CH}_2\}_l\text{CH}_3$ であり、

ここで $k=1\sim6$ の整数、 $l=1\sim6$ の整数である。)等のポリ置換アセチレン類：



(式中、 n は50～500の整数を示し、 R_2 は $\{\text{CH}_2\}_m\text{H}$ 、 $\{\text{CH}_2\}_m\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OCH}_2\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{Me}$ などで表

わされる基であって、 n および q はともに4～12の整数を示す。)等のポリチオフエン誘導

デートオレンジ、亜酸化銅、塩基性クロム酸鉛、鉛シアナミドなど；緑系：酸化クロム、クロムグリーンなど；青系：紺青、群青、コバルトブルーなど；体質顔料：炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレイ、シリカ、石こうなど；非導電性金属粉：表面が酸化されたアルミニウム粉、亜酸化鉛粉など、その他パール顔料などが挙げられる。

有機顔料としては、アゾレーキ系： β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリリドなど；不溶性アゾ系： β -ナフトール系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリリド系、ピラゾロン系など；縮合アゾ系：ナフトールAS系、アセト酢酸アリリド系など；多環顔料：アントラキノン系、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ジオキサジン、ペリレン、ペリノン、チオインジゴ、ピロコリン、フルオルビン、キノフクロン；その他金属錯体系などが挙げられる。

本発明においては、上記非導電性顔料は導電性

ポリマーによって表面の一部ないしは全体が被覆される必要がある。被覆方法としては、導電性ポリマーに必要に応じて溶剤および分散用樹脂を混合した導電性ポリマー液中に、非導電性顔料を塗料分野で通常行なわれている分散手段、例えばボールミル、サンドミル、ローミル、アトライター、ディスパーなどによって分散させる方法が挙げられる。この分散によって非導電性顔料表面に導電性ポリマーが吸着される。なお、上記分散時における分散ペーストの粘度は30～200 KUの範囲内とすることが分散効率などの点から好ましい。非導電性顔料を導電性ポリマーで前もって被覆させず、非導電性顔料を導電性ポリマー以外のポリマー等で分散後、導電性ポリマーを配合して塗料としたものは、樹脂バインダー中に導電性ポリマーが溶解又は分散され導電性ポリマーによる非導電性顔料の被覆が充分行なわれず本発明の効果は充分ではない。

導電性ポリマーの配合量は被覆する非導電性顔料の表面積に応じて決定することが好ましい。非

ングした粉粒体であり、例えば金属単一体（銀、ニッケル、銅等）、金属複合体（ニッケルメッキしたマイカ、ニッケルメッキしたフェノール樹脂粉等）、金属酸化物半導体単一体（酸化アルミニウムをドーブした酸化亜鉛、酸化アンチモンをドーブした酸化錫等）、金属酸化物半導体複合体（半導体酸化錫をコーティングした酸化チタン、マイカ、ウイスキー等）、導電性カーボン、黒鉛などが挙げられる。

導電性フィラーは球状、フレーク状およびウイスキー状いずれでも良く、1種又は2種以上混合してもかまわない。

また導電性フィラーは、非導電性顔料と同様に前記の導電性ポリマーによって被覆されていてもよい。

本発明における樹脂バインダーとしては、通常、塗料用樹脂として使用されているものが使用でき、特に限定されるものではなく、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリオレフィン樹

導電性顔料の単位表面積(m^2)当り、導電性ポリマーを0.1～100 mg/m^2 、好ましくは0.5～50 mg/m^2 の範囲使用することが適当である。導電性ポリマーの配合量が0.1 mg/m^2 より少ないと非導電性顔料が充分に被覆されないため、得られた導電性塗膜は、導電性が低く、特に上塗静電塗装時の上塗溶剤の膨潤などによる変形によって導電性低下が大きくなり、本発明の効果が小さくなる。一方100 mg/m^2 より多くなるとフィラー表面全体の吸着に必要な量より過剰となり、導電性のさらなる向上効果はほとんどなくなるとともに、過剰の導電性ポリマーが樹脂バインダーのマトリックス中に多く存在し、基体樹脂との相溶性不良による塗面仕上り外観不良や塗膜物性の低下をひき起こしやすくなる。

本発明組成物においては、前記非導電性顔料表面を導電性ポリマーによって被覆してなる被覆顔料とともに導電性フィラーを使用する。

本発明における導電性フィラーとは、それ自身が導電性を有するか、又は導電性物質でコーティ

ング、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は熱可塑型（ラッカー硬化型）でもよく、またポリイソシアネートやメラミン樹脂などの架橋剤と併用した架橋硬化型のものでもよい。また上記樹脂は単独又は2種以上混合して使用してもよい。

本発明組成物をプラスチック用のプライマーとして使用する場合には、樹脂バインダーとしてアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂および塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種又は2種以上混合して使用することが好ましい。

本発明組成物において、各成分は得られる塗膜の体積固有抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、かつ必要な塗膜物性を有するよう配合することが適当である。導電性フィラーは樹脂バインダー100重量部に対して5～200重量部、好ましくは10～150重量部の範囲配合することが適当である。また非導電性顔料は樹脂バインダー100重量部に対して100重量部以下配合することが適当である。

本発明の塗料組成物には所望に応じ、溶剤、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤など公知の各種物質を加えて用いることができる。

また本発明の塗料組成物は従来より行なわれている塗装方法によって塗装できる。すなわち必要に応じて溶剤で塗装に適当な粘度に希釈した塗料を、エアスプレー機、エアレススプレー機、浸漬、ロール塗装機、ハケ、などにより常温または加温して塗装することができる。

本発明の塗料組成物は、塗装後加熱又は室温により乾燥させる。加熱する場合の条件は用いる樹脂バインダーの種類や被塗物の種類などにより適宜選択すればよいが、通常40～160℃、好ましくは70～140℃で5～40分程度加熱すればよい。

〔作用〕

本発明組成物によって良好な導電性を有する塗膜が得られる理由は、非導電性顔料の表面が導電性ポリマーによって被覆されているため、導電性

ポリマー溶液) 16.7部、トルエン5部およびイソプロパノール5部からなる混合物をサンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ m以下になるまで分散を行い66.7部のミルベースAを得た。

導電性粉末W-1(三菱金属社製、酸化錫コーティング酸化チタン顔料、灰白色) 150部、BYK-160(ビッケミージャパン社製、顔料分散剤) 4部およびスーパークロン822(山陽国策バルブ社製、20%塩素化ポリプロピレン溶液) 100部からなる混合物をサンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ mになるまで分散を行い254部のミルベースBを得た。

スーパークロン822の341部およびBYK-300(ビッケミージャパン社製、シリコン系表面調整剤)の0.1部よりなる溶液に、ミルベースA 66.7部及びミルベースB 254部を攪拌しながら加え、661.8部の導電性塗料組成物を得た。

ついでこの塗料組成物をトルエンで粘度が12秒(フォードカップNo.4/20℃)になるよう希

フィラーと同じ性質を示すか、又は導電性フィラー同志の接触により形成される通電経路を非導電性フィラーが入り込み切断しても非導電性フィラー表面の導電性ポリマーがバイパスを形成するためと思われる。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明によれば、着色顔料や体質顔料等の非導電性顔料を導電性ポリマーにより被覆した被覆顔料を導電性フィラーと併用して導電性塗料組成物中に配合したため、塗膜の導電性を低下させず、自由に着色顔料により塗膜の色調を調節したり、体質顔料により塗膜を補強出来る。

以下、本発明を実施例により説明する。

なお、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例1

チタン白R-600(帝國化工社製、酸化チタン顔料) 40部、ハイボロンCTN-131(ボロンインターナショナル社製、60%導電性ポリ

メチレン) 15部、このものをポリプロピレン製自動車バンパー(15×7cmに切断)に乾燥膜厚が18 μ mになるようエアスプレーした。80℃で30分間乾燥後、3110電池式絶縁抵抗計(日置電機機製)を用いて塗面上の14cm離れた地点間の抵抗値を測定した。

また、上記で得た導電性塗料塗装板と冷延鋼板とを並べ、同時に両者にミニベル静電塗装機を用いてソフレックスNo. 1200白(関西ペイント社製、1液型ソリッドカラー上塗)を、冷延鋼板上での乾燥膜厚が20 μ mとなるよう両者に均一に塗装した。塗装終了後、10秒経過時および60秒経過時に上塗をかけたプライマー塗面上の14cm離れた地点間の抵抗値を測定した。

ついで塗装終了2分後に、ソフレックスNo. 1200白を同様の方法でさらに塗り重ねて冷延鋼板上での上塗総合膜厚が35 μ mとなるように両者に均一に塗装した後、120℃で30分間焼付けを行なった。得られた導電性塗料塗装板上への塗料塗板について上塗塗着効率の算出および塗膜

仕上り外観の評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例2

バリオゲンレッドL-3910HD(西独BASF社製、ベリレン系赤顔料)20部、ハイボロンCTN-131を20部、トルエン15部およびイソプロパノール10部からなる混合物をサンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ 以下になるまで分散を行い65部のミルベースCを得た。

導電性雲母S3F-110C(山陽色素社製、灰白色)60部およびスーパークロン822を100部を混合しサンドミルでツブゲージによる粒径が10 μ になるまで分散を行ない、160部のミルベースDを得た。

スーパークロン822の340部およびBYK-300の0.1部よりなる溶液にミルベースC65部及びミルベースD160部を攪拌しながら加え、565.1部の導電性塗料組成物を得た。ついで以下実施例1と同様に希釈・塗装して

る粒径が15 μ になるまで分散を行い210部のミルベースFを得た。310部のスーパークロン822および0.1部のBYK-300よりなる溶液にミルベースE143.4部及びミルベースF210部を攪拌しながら加え、663.5部の導電性塗料組成物を得た。ついで実施例1と同様にして導電性塗料及び上塗を塗装・焼付し、測定・評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例4

1号タルク30部、20部のチタン白R600、60部のデントールWK-200、18.0部のハイボロンCTP-200および40部のトルエンをミキサーで30分間混合後、スーパークロン822を50部添加し、サンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ になるまで分散を行ない、218.0部のミルベースを得た。

396部のスーパークロン822、0.1部のBYK300およびトルエン40部よりなる溶液に、上記で得た218.0部のミルベースを攪拌しながら加え、654.1部の導電性塗料組成物

導電性塗料塗装板を得、評価を行なった。

また上記で得た導電性塗料塗装板と冷延銅板とを並べ、ソフレックスNo.1200赤(関西ペイント社製、1液ソリッドカラー上塗)を実施例1と同様にして塗装・焼付し、測定・評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例3

1号タルク(竹原化学工業社製、体質顔料)30部、20部のチタン白R-600、ハイボロンCTP-200(ボロンインターナショナル社製、60%導電性ポリマー溶液)13.4部およびトルエン30部をミキサーで30分間混合後、スーパークロン822を50部添加し、サンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ になるまで分散を行ない、143.4部のミルベースEを得た。

デントールWK-200(大塚化学社製、酸化銅コーティング導電性ウイスキー、灰白色)60部、スーパークロン822を100部およびトルエン50部を混合しサンドミルでツブゲージによ

うを得た。ついで実施例1と同様にして導電性塗料および上塗を塗装・焼付し、測定・評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例1

チタン白R-600を40部、BYK-160を2.2部、スーパークロン822を50部からなる混合物をサンドミルでツブゲージによる粒径が5 μ 以下になるまで分散を行ない92.2部のミルベースGを得た。

スーパークロン822の341部およびBYK-300の0.1部よりなる溶液にミルベースG92.2部及びミルベースB(実施例1)254部を攪拌しながら加え687.3部の導電性塗料組成物を得た。

以下実施例1と同様にして導電性塗料及び上塗を塗装・焼付し測定・評価を行なった。

結果を表-1に示す。

比較例2

スーパークロン822の391部及びBYK-300の0.1部よりなる溶液にミルベース

B(実施例1)254部を攪拌しながら加え
645.1部の導電性塗料組成物を得た。

以下実施例1と同様にして導電性塗料及び上塗
を塗装・焼付し測定・評価を行った。

結果を表-1に示す。

比較例3

バリオゲンレッドL-3910HDの20部、
BYK-160の11.1部およびスーパークロ
ン822の50部からなる混合物をサンドミルで
ツブゲージによる粒径が5 μ m以下になるまで分散
を行ない81.1部のミルベースHを得た。

スーパークロン822の325部およびBYK
-300の0.1部よりなる溶液にミルベースH
81.1部及びミルベースD(実施例2)160
部を攪拌しながら加え566.2部の導電性塗料
組成物を得た。

以下実施例2と同様にして導電性塗料及び上塗
を塗装・焼付し測定・評価を行なった。

結果を表-1に示す。

比較例4

1号タルクの30部、20部のチタン白R-
600、BYK-160の4.4部及びスーパー
クロン822の50部よりなる混合物をサンドミ
ルでツブゲージによる粒径が5 μ mになるまで分散
を行ない、104.4部のミルベースIを得た。
スーパークロン822の340部およびBYK-
300の0.1部よりなる溶液にミルベースI
104.4部およびミルベースF(実施例3)
210部を攪拌しながら加え654.5部の導電
性塗料組成物を得た。

ついで実施例1と同様にして導電性塗料及び上
塗を塗装・焼付し測定・評価を行なった。

結果を表-1に示す。

表 - 1

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
14cm間の導電性塗膜の単独抵抗 (Ω)		1.00×10^6	0.30×10^6	0.21×10^6	0.15×10^6	2.50×10^6	0.90×10^6	0.50×10^6	0.25×10^6
上塗塗装時の抵抗 (Ω)	10秒後	1.6×10^6	0.8×10^6	0.80×10^6	0.050×10^6	$2 \times 10^6 <$	1.4×10^6	1.9×10^6	0.12×10^6
	60秒後	0.3×10^6	0.1×10^6	0.030×10^6	0.010×10^6	$2 \times 10^6 <$	0.2×10^6	1.3×10^6	1.80×10^6
上塗塗着効率(%) ^{*1}		100	100	100	100	51	100	78	65
上塗塗装した 総合塗膜の 仕上り	塗面外観	良 好	良 好	良 好	良 好	ヌレガスレ	良 好	ユズ肌	ユズ肌
	色差(ΔE) ^{*2}	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>	1.4	0.5>	0.5>
	塗色の目視感	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	下塗がすけて 黒っぽい	良 好	良 好

*1 上塗塗着効率(%)は $\frac{\text{各導電性塗料塗装板上の上塗塗着量}}{\text{冷延鋼板上の上塗塗着量}} \times 100$ の値を示す。

*2 色差(ΔE)は各上塗標準板(100ミクロン塗装して陰べいた塗板)と各実施例、各比較例の上塗塗装板との ΔE を示す。